4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法（亜りん酸又はその塩を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.3.b-2018 又は C-P.b-2 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、王水を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトりん酸イオンに酸化し、バナジン（V）酸アンモニウム、モリブデン（VI）酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸溶液（20 g/L）可溶性りん酸（く溶性りん酸（C-P_2O_5））を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** に示す。

（2） 試薬 試薬は、次による。

a） 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b） 硝酸： JIS K 8541 に規定する特級（HNO_3 60 %（質量分率））又は同等の品質の試薬。

c） くえん酸溶液(1)： JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d） 発色試薬溶液(1)： JIS K 8747 に規定するバナジン（V）酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定するモリブデン（VI）酸アンモニウム四水和物 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

e） 五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）(1)： JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）(1)： 五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（2） 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. d）の発色試薬溶液は、次の方法で調製してもよい。

JIS K 8747 に規定するバナジン（V）酸アンモニウム 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定するモリブデン（VI）酸アンモニウム四水和物 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. （**2**）の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液（P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10000 µg/mL）を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度（P）又は（**4.3**）で得られた測定値（P）に換算係数（2.292）を乗じて分析試料中のく溶性りん酸（C-P_2O_5）を算出する。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 抽出機器：次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。

aa） 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機： 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転できるもの。

ab） 水平往復振り混ぜ恒温水槽： 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコ

を水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復（振幅 25 mm～40 mm）で水平往復振り混ぜできるもの。

b） **ホットプレート又は砂浴**： ホットプレートは表面温度250 ℃まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を250 ℃にできるようにしたもの。

c） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

（4.1.1） 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

a） 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。

b） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、毎分 30 回転～40 回転（30 °C±1 °C）で 1 時間振り混ぜる。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、標線まで水を加える。

d） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（3） 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 3. （**4.1.1**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

（4.1.2） 水平往復振り混ぜ恒温水槽を用いる場合

a） 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ(4)に入れる。

b） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、毎分 160 往復（振幅 25 mm～40 mm（30 °C±1 °C））で 1 時間振り混ぜる。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、標線まで水を加える。

d） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（4） 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 4. （**4.1.2**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 5. 副産りん酸肥料等において、（**4.1.1**）**d**）及び（**4.1.2**）**d**）の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、（**4.1.1**）**a**）及び（**4.1.2**）**a**）の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 6. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、（**4.1.1**）**b**）及び（**4.1.2**）**b**）の操作後の不溶解物の状態を確認する。

（4.2） 発色 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（25 mL まで、P_2O_5 として 0.5 mg～6 mg 相当量）を 100 mL～200 mL トールビーカーにとる。

b） 硝酸 1 mL 及び塩酸 3 mL を加える。

c） トールビーカーを時計皿で覆い(5)、200 °C～250 °C のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL(6)になるまで濃縮する。

d） 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる(7)。

e） くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるように同溶液を加え、更に硝酸（1+1）2 mL を加える。

f） 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注（**5**） 加熱時に泡が生じているときは飛沫が飛ぶことがあるので時計皿は取らない。

（**6**） 事前に 100 mL～200 mL トールビーカーに 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくとよい。

（**7**） 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 420 nm

b） **検量線の作成**

1） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸（1+1）4 mL を加え、更に適量の水を加える(8)。（**4.2**）**f**）と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(9)。

5） 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**f**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する(9)。

2） 検量線から五酸化りん（P_2O_5）量を求め、分析試料中のく溶性りん酸（C-P_2O_5）を算出する。

注（**8**） 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

（**9**） （**4.2**）**f**）の操作で発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 7. 真度の評価のため、く溶性りん酸として 1.03 %（質量分率）～51.40 %（質量分率）相当量を含む固形肥料（10 点）を用いて添加回収試験を実施した結果、平均回収率は 99 %～100 %であった。

精度の評価のため、固形の調製試料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果（固形肥料）

試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
調製試料1	5	51.01	0.12	0.2	0.16	0.3
調製試料2	5	2.57	0.01	0.6	0.03	1.1

1） 2点併行分析を実施した日数
2） 平均値（n＝日数（T）×併行数（2））
3） 質量分率
4） 併行標準偏差
5） 併行相対標準偏差
6） 中間標準偏差
7） 中間相対標準偏差

表2 く溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数[1]	平均値[2] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
加工りん酸肥料	12(0)	47.21	0.13	0.3	0.69	1.5
化成肥料1	11(1)	17.71	0.07	0.4	0.19	1.1
化成肥料2	12(0)	5.08	0.08	1.6	0.17	3.3
吸着複合肥料	11(1)	14.32	0.06	0.4	0.18	1.2
試薬	11(1)	50.89	0.14	0.3	0.57	1.1

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
2） 平均値（n＝有効試験室数×試料数（2））
3） 質量分率
4） 併行標準偏差
5） 併行相対標準偏差
6） 室間再現標準偏差
7） 室間再現相対標準偏差

参考文献

1） 廣井利明, 山西正将：亜りん酸（塩）を含む固形肥料中のりん酸の測定　－く溶性りん酸試験法の改良－, 肥料研究報告, **9**, 43~58 (2016)

2） 山西正将, 廣井利明, 高津文香：亜りん酸（塩）を含む固形肥料中のりん酸の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **9**, 59~68 (2016)

3） 杉村 靖：汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)

(5) 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

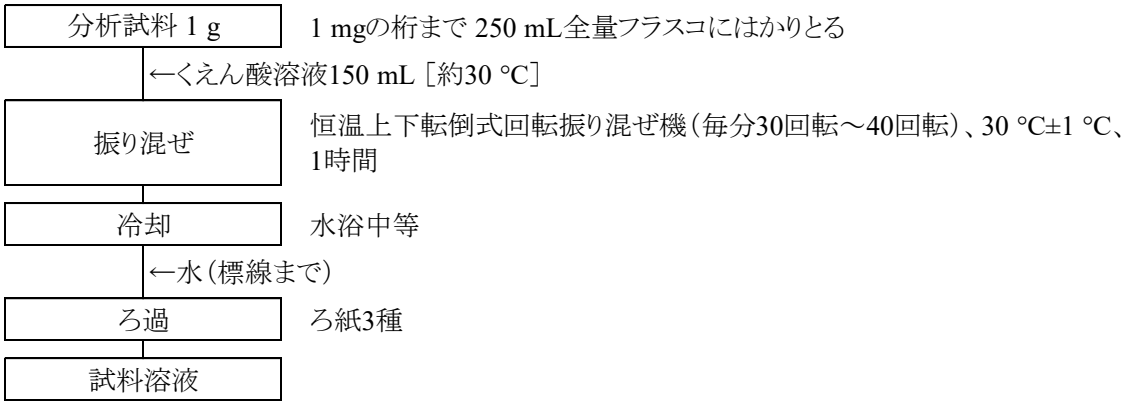


図1-1　亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

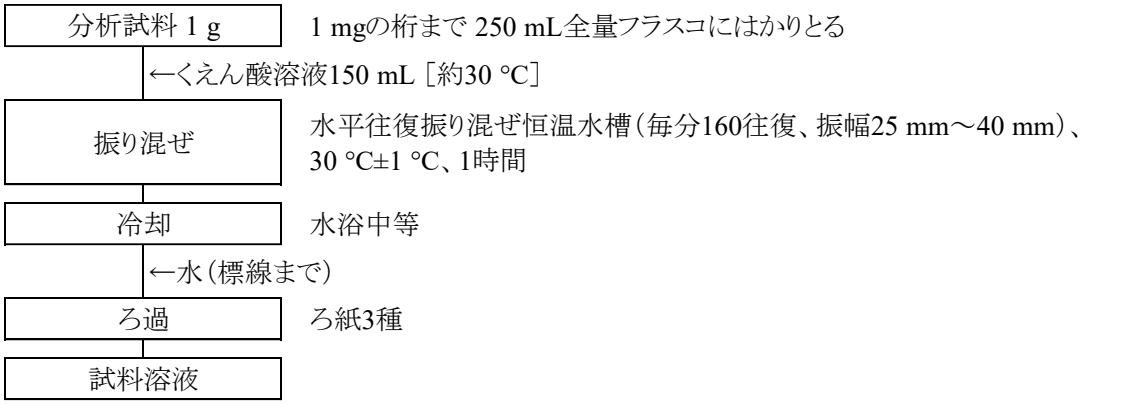


図1-2　亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

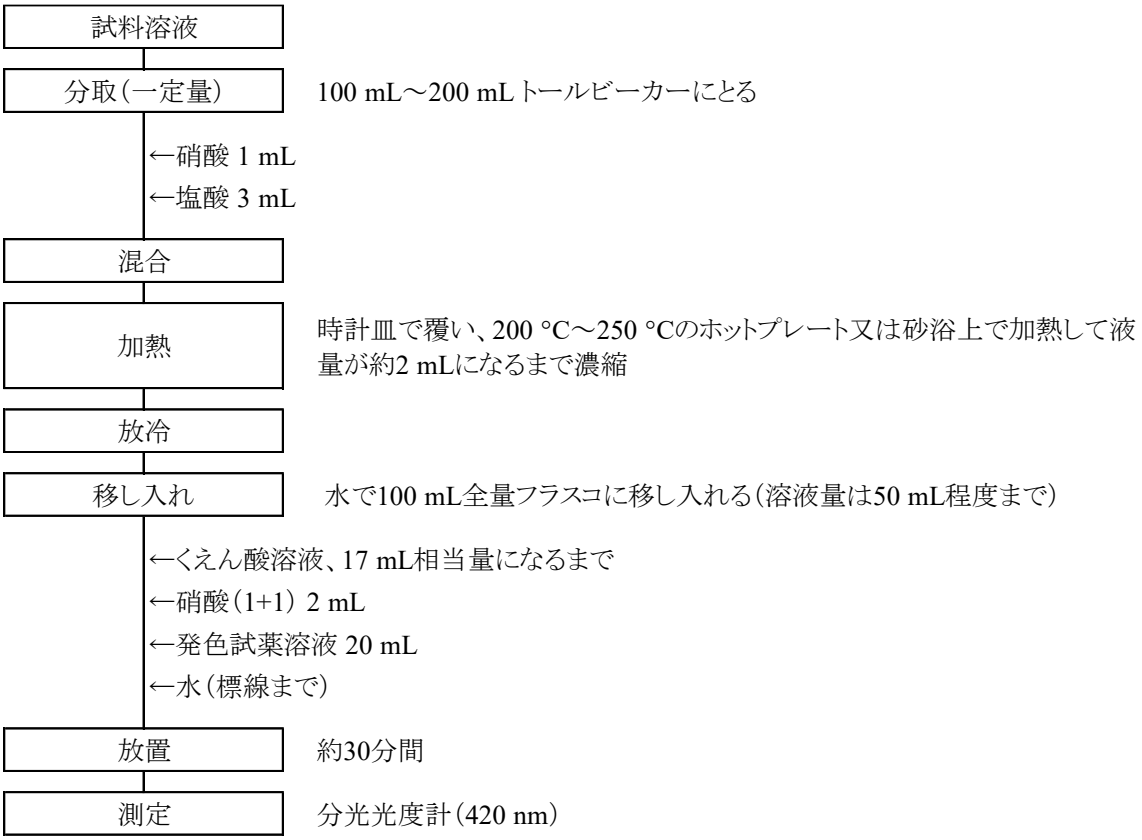


図2　亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）